

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/005125

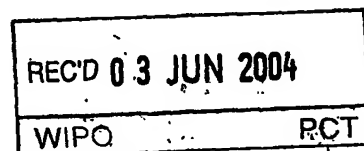
09.4.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 0 5 7 5 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 0 5 7 5 2]



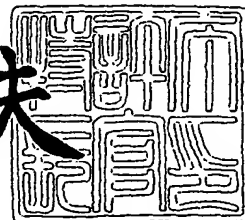
出 願 人 松 下 電 器 産 業 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2033740300

【提出日】 平成15年 4月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 31/0264

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 佐藤 ▲琢▼也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 根上 卓之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 橋本 泰宏

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成14年度新

エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発（先進太陽電池技術研究開発）」委託研究、産業活力再生特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの)

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108331

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 の電極層、光吸収層として機能する半導体層、窓層および第 2 の電極層がこの順に配置されている太陽電池であって、

前記半導体層が、I b 族元素と III b 族元素と VI b 族元素とを含みカルコパイライト構造を有する化合物半導体からなり、

前記半導体層のバンドギャップは、前記窓層側から前記第 1 の電極層側に向かって減少することなく増加しており、

前記半導体層のうち前記窓層に隣接する部分のバンドギャップが 1.2 eV 以上 1.4 eV 以下であり、

前記半導体層のうち前記第 1 の電極層に隣接する部分のバンドギャップが 1.3 eV 以上 1.6 eV 以下であり、

前記半導体層は、前記窓層側の第 1 の領域と前記第 1 の電極層側の第 2 の領域とでバンドギャップの増加率が異なることを特徴とする太陽電池。

【請求項 2】 前記 I b 族元素が Cu であり、前記 III b 族元素が In、Ga および Al から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、前記 VI b 族元素が Se および S から選ばれる少なくとも 1 つの元素である請求項 1 に記載の太陽電池。

【請求項 3】 第 1 の電極層、光吸収層として機能する半導体層、窓層および第 2 の電極層がこの順に配置されている太陽電池であって、

前記半導体層が、I b 族元素と III b 族元素と VI b 族元素とを含みカルコパイライト構造を有する化合物半導体からなり、

前記 III b 族元素が Ga を含み、

前記半導体層における前記 III b 族元素に対する Ga の原子数比が、前記窓層側から前記第 1 の電極層側に向かって減少することなく増加しており、

前記半導体層のうち前記窓層に隣接する部分の前記原子数比が 0.3 以上 0.6 以下であり、

前記半導体層のうち前記第 1 の電極層に隣接する部分の前記原子数比が 0.5 以上 0.9 以下であり、

前記半導体層は、前記窓層側の第1の領域と前記第1の電極層側の第2の領域とで前記原子数比の増加率が異なることを特徴とする太陽電池。
ことを特徴とする太陽電池。

【請求項4】 前記I b族元素がCuであり、前記III b族元素がInおよびAlから選ばれる少なくとも1つの元素を含み、前記VI b族元素がSeおよびSから選ばれる少なくとも1つの元素である請求項3に記載の太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

Cu(In, Ga)Se₂ (以下、CIGSと記述する) 等のカルコパイライト構造を有する化合物半導体を光吸収層に用いた薄膜太陽電池が高い変換効率を示すことが知られている。特に膜厚方向へのバンドギャップに2段階の傾斜を持たせたCIGSを用いた太陽電池で高い特性を得られることが知られている。すなわち窓層側から裏面電極側に向かってはじめはバンドギャップが減少し、その後増加する、いわゆるダブルグレーデッドといわれる構造の光吸収層を用いた太陽電池である (たとえば非特許文献1 参照)。ダブルグレーデッド構造の光吸収層のバンドプロファイルを、図2 (b) に模式的に示す。この構造では、光吸収層のバンドギャップE_gが、窓層側から裏面電極側に向かって減少したのち増加している。

【0003】

一方、CIGSは固溶しているGaの濃度を増やすことによってバンドギャップの制御が可能であり、太陽光のスペクトルにマッチしたバンドギャップを有するCIGS膜を作製することが可能である。

【0004】

【非特許文献1】

ティー. ダルウィーバー (T. Dullweber), 「ア ニュ

ー アプローチ トゥー ハイーイフィシアンシー ソーラー セル バイ バンドギャップ グレーディング イン $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ カルコパイライト セミコンダクターズ」 (A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ chalcopyrite semiconductors), 「ソーラー エナジー マテリアルズ アンド ソーラー セルズ」 (Solar Energy Materials & Solar Cells), Vol. 67, p. 145-150 (2001)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

カルコパイライト構造化合物半導体を用いた太陽電池は、信頼性や特性のさらなる向上が求められている。本発明は、上記半導体を光吸収層に用いた、特性が高い太陽電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の太陽電池は、第1の電極層、光吸収層として機能する半導体層、窓層および第2の電極層がこの順に配置されている太陽電池であって、前記半導体層が、Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とを含みカルコパイライト構造を有する化合物半導体からなり、前記半導体層のバンドギャップは、前記窓層側から前記第1の電極層側に向かって減少することなく増加しており、前記半導体層のうち前記窓層に隣接する部分のバンドギャップが1.2 eV以上1.4 eV以下であり、前記半導体層のうち前記第1の電極層に隣接する部分のバンドギャップが1.3 eV以上1.6 eV以下であり、前記半導体層は、前記窓層側の第1の領域と前記第1の電極層側の第2の領域とでバンドギャップの増加率が異なることを特徴とする。すなわち、第1の領域は、第2の領域と比べてバンドギャップの増加率が高いかまたは低い。

【0007】

上記太陽電池では、前記Ib族元素がCuであり、前記IIIb族元素がIn、

GaおよびAlから選ばれる少なくとも1つの元素であり、前記VIb族元素がSeおよびSから選ばれる少なくとも1つの元素であってもよい。

【0008】

また、本発明の他の太陽電池は、第1の電極層、光吸収層として機能する半導体層、窓層および第2の電極層がこの順に配置されている太陽電池であって、前記半導体層が、Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とを含みカルコパイライト構造を有する化合物半導体からなり、前記IIIb族元素がGaを含み、前記半導体層における前記IIIb族元素に対するGaの原子数比が、前記窓層側から前記第1の電極層側に向かって減少することなく増加しており、前記半導体層のうち前記窓層に隣接する部分の前記原子数比が0.3以上0.6以下であり、前記半導体層のうち前記第1の電極層に隣接する部分の前記原子数比が0.5以上0.9以下であり、前記半導体層は、前記窓層側の第1の領域と前記第1の電極層側の第2の領域とで前記原子数比の増加率が異なることを特徴とする太陽電池。ことを特徴とする。

【0009】

上記太陽電池では、前記Ib族元素がCuであり、前記IIIb族元素がInおよびAlから選ばれる少なくとも1つの元素を含み、前記VIb族元素がSeおよびSから選ばれる少なくとも1つの元素であってもよい。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。本発明の太陽電池の一例である太陽電池10の断面図を、図1に示す。

【0011】

図1を参照して、太陽電池10は、基板11と、基体11上に順に積層された導電層（第1の電極層）12、化合物半導体層（光吸収層）13、第1の半導体層14、第2の半導体層15および透明導電層（第2の電極層）16と、導電層12上に形成された取り出し電極17と、透明導電層16上に形成された取り出し電極18とを備える。第1の半導体層14および第2の半導体層15は、窓層として機能する。

【0012】

基板11は、たとえば、ガラスやポリイミドといった非金属材料のほか、デュラミンなどのアルミニウム合金やステンレスといった金属材料で形成できる。なお、直列接続された複数のユニットセルを基板11上に形成する集積型太陽電池の場合には、少なくとも基板11の表面は絶縁性でなければならない。たとえばステンレスを用いる場合には、ステンレスの表面に絶縁膜を形成するか、ステンレスの表面を絶縁処理する必要がある。

【0013】

導電層12は電極であり、金属を用いて形成でき、たとえば、Moを用いて形成できる。

【0014】

化合物半導体層13は、導電層12の上方に配置される。化合物半導体層13は、Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とを含みカルコパイライト (chalcopyrite) と同様の結晶構造 (カルコパイライト構造) を有する化合物半導体からなる。ここで、Ib族元素にはCuを用いることができる。IIIb族元素には、In、GaおよびAlから選ばれる少なくとも1つの元素を用いることができる。VIb族元素には、SeおよびSから選ばれる少なくとも1つの元素を用いることができる。たとえば、 $\text{CuIn}(\text{Se}, \text{S})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 、 $\text{Cu}(\text{Al}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 、または、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ を用いて化合物半導体層13を形成できる。

【0015】

化合物半導体層13のバンドギャップは、第1の半導体層14 (窓層) 側から導電層12 (第1の電極層) 側に向かって減少することなく増加する。化合物半導体層13のうち第1の半導体層14 (窓層) に隣接する部分のバンドギャップ E_g は1.2 eV以上1.4 eV以下 (好ましくは、1.26 eV以上1.33 eV以下) である。また、化合物半導体層13のうち導電層12 (第1の電極層) に隣接する部分のバンドギャップ E_g は1.3 eV以上1.6 eV以下 (好ましくは、1.4 eV以上1.54 eV以下) である。このような化合物半導体層13のバンドプロファイルを図2 (a) に示す。図2 (a) に示すように、化合

物半導体層 13 は、窓層側の第 1 の領域と、導電層 12 側の第 2 の領域とからなる。そして、第 1 の領域におけるバンドギャップの増加率は、第 2 の領域におけるバンドギャップの増加率よりも大きい。第 1 の領域の厚さは、化合物半導体層 13 の厚さの 5%~40% 程度であることが好ましい。このようなバンドプロファイルは、化合物半導体層 13 の組成を厚さ方向に変化させることによって達成できる。

【0016】

化合物半導体層 13 における IIIb 族元素に対する Ga の原子数比、すなわち、 $(\text{Ga の原子数}) / (\text{IIIb 族元素の原子数})$ の値（以下、原子数比 X という場合がある）は、第 1 の半導体層 14（窓層）側から導電層 12（第 1 の電極層）側に向かって減少することなく増加する。化合物半導体層 13 のうち第 1 の半導体層 14（窓層）に隣接する部分の原子数比 X は、0.3 以上 0.6 以下（好ましくは 0.4 以上 0.5 以下）である。また、化合物半導体層 13 のうち導電層 12（第 1 の電極層）に隣接する部分の原子数比 X は、0.5 以上 0.9 以下（好ましくは 0.6 以上 0.8 以下）である。そして、窓層側の第 1 の領域における原子数比 X の増加率は、導電層 12 側の第 2 の領域における原子数比 X の増加率よりも大きい。このように IIIb 族元素に対する Ga の原子数比を変化させることによって、図 2（a）に示した化合物半導体層 13 のバンドプロファイルを実現できる。

【0017】

第 1 の半導体層 14 は、たとえば、CdS、または Zn を含む化合物によって形成できる。Zn を含む化合物としては、Zn(O, S) や ZnMgO などが挙げられる。第 2 の半導体層 15 は、第 1 の半導体層 14 とは異なる材料で形成でき、たとえば、ZnO または ZnO を含む材料によって形成できる。

【0018】

透明導電層 16 は、Al などの III 族元素をドーピングした ZnO や、ITO (Indium Tin Oxide) を用いて形成できる。取り出し電極 17 および 18 は、導電性が高い金属を用いて形成できる。

【0019】

なお、太陽電池 10 は、本発明の太陽電池の一例であり、本発明の太陽電池は太陽電池 10 に限定されない。たとえば、第 2 の半導体層 15 は省略してもよい。

【0020】

【実施例】

以下、シミュレーションを用いて本発明の太陽電池の有効性を検討した結果について説明する。

【0021】

(実施例 1)

実施例 1 では、光吸収層である化合物半導体層 13 のバンドプロファイルが異なる 2 つの太陽電池について、特性のシミュレーションを行った。2 つの太陽電池の光吸収層中における III b 族元素に対する Ga の原子数比 X ($X = (\text{Ga の原子数}) / (\text{III b 族元素の原子数})$) の変化を表 1 に示す。また、表 1 には、以下の計算式 (1) で計算されるバンドギャップ E_g の変化を併せて示す。

$$E_g = 0.11 \cdot X^2 + 0.56 \cdot X + 1.02 \dots (1)$$

【0022】

【表 1】

窓層からの深さ [μm]	太陽電池 1		比較例 1	
	Ga の原子数比 X	E_g [eV]	Ga の原子数比 X	E_g [eV]
0.00	0.34	1.22	0.42	1.27
0.20	0.40	1.26	0.40	1.26
2.00	0.60	1.40	0.60	1.40

【0023】

なお、表に記載した以外のポイントは、直線的に変化させている。Ga の原子数比 X の変化の様子を図 3 に示す。この光吸収層を備える太陽電池について、特性のシミュレーションを行った結果を表 2 に示す。

【0024】

【表 2】

	太陽電池 1	比較例 1
短絡電流密度 [mA/cm ²]	28.3	28.2
開放端電圧 [V]	0.678	0.685
曲線因子	0.697	0.681
変換効率 [%]	13.4	13.1

【0025】

表 2 から明らかなように、本発明の太陽電池であるサンプル 1 は、良好な特性が得られることがわかった。

【0026】

(実施例 2)

実施例 2 では、光吸収層である化合物半導体層 13 のバンドプロファイルが異なる 2 つの太陽電池について、実施例 1 と同様に特性のシミュレーションを行った。2 つの太陽電池の光吸収層中における III b 族元素に対する Ga の原子数比の変化を表 3 に示す。実施例 1 と同様に、表に記載した以外のポイントは、直線的に変化させている。

【0027】

【表 3】

窓層からの深さ [μm]	太陽電池 2		比較例 2	
	Ga の原子数比 X	Eg [eV]	Ga の原子数比 X	Eg [eV]
0.00	0.49	1.32	0.52	1.34
0.30	0.50	1.33	0.50	1.33
2.00	0.60	1.40	0.60	1.40

【0028】

この光吸収層を備える太陽電池について、特性のシミュレーションを行った結果を表 4 に示す。

【0029】

【表 4】

	太陽電池 2	比較例 2
短絡電流密度 [mA/cm ²]	26.6	26.5
開放端電圧 [V]	0.726	0.728
曲線因子	0.685	0.664
変換効率 [%]	13.3	12.8

【0030】

表 4 から明らかなように、本発明の実施例の太陽電池は、良好な特性を示した

【0031】

以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0032】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の太陽電池によれば、特性が高い太陽電池が得られる。本発明の太陽電池は、従来とは異なる、新規なバンドプロファイルを有する光吸収層を用いている。この新規なバンドプロファイルの光吸収層を用いることによって、信頼性や特性のさらなる向上が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の太陽電池について一例を示す断面図である。

【図 2】 (a) 本発明の太陽電池の光吸収層および (b) 従来のダブルグレーデッド構造の光吸収層についてバンドプロファイルを模式的に示す図である。

【図 3】 シミュレーションに用いた光吸収層における G a の原子数比の変化を示す図である。

【符号の説明】

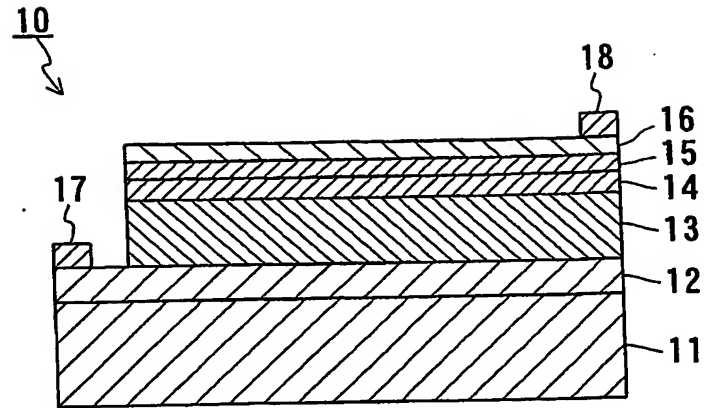
- 10 太陽電池
- 11 基板
- 12 導電層

- 13 光吸収層
- 14 第1の半導体層
- 15 第2の半導体層
- 16 透明導電層
- 17、18 取り出し電極

【書類名】

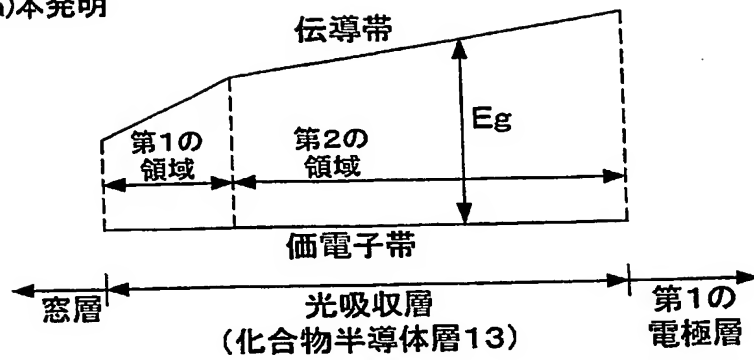
図面

【図 1】

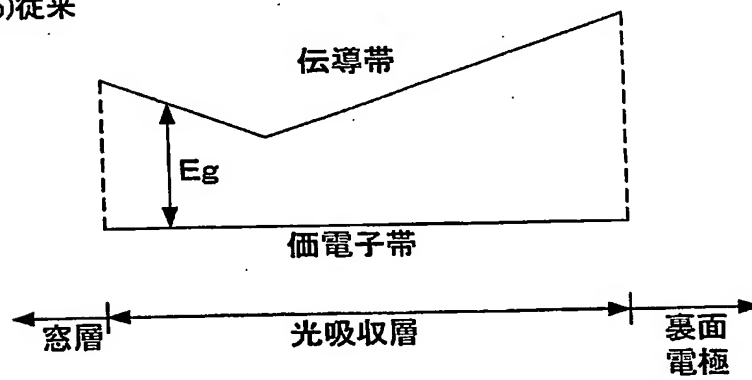


【図 2】

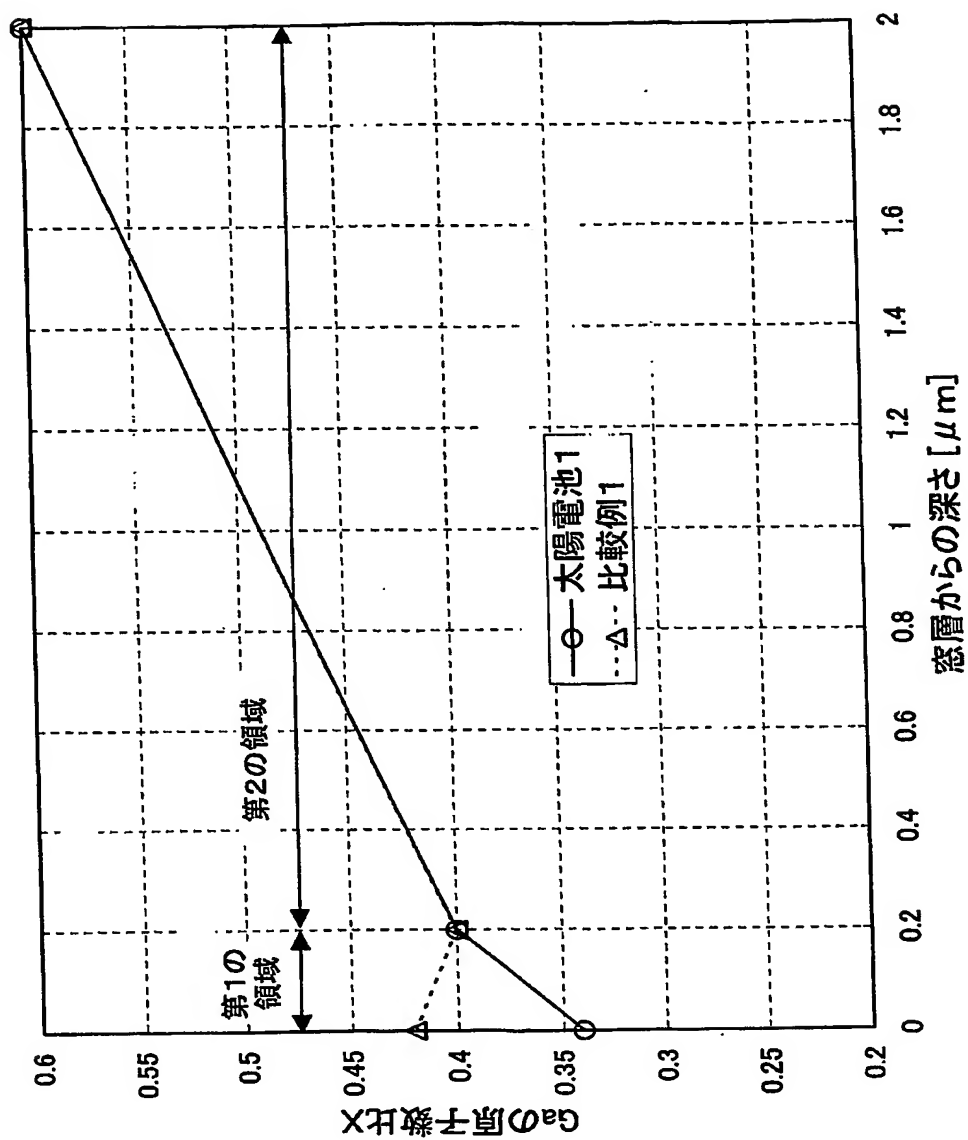
(a) 本発明



(b) 従来



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カルコパイライト結晶構造を有する半導体を用いたワイドバンドギャップ太陽電池において、変換効率が高い太陽電池を提供する。

【解決手段】 第1の電極層、光吸収層、窓層および第2の電極層がこの順に配置されており、光吸収層が、I b 族元素とIII b 族元素とVI b 族元素とを含みカルコパイライト構造を有する。光吸収層のバンドギャップは、窓層側から第1の電極層側に向かって減少することなく増加している。光吸収層のうち窓層に隣接する部分のバンドギャップが1.2 eV以上1.4 eV以下である。光吸収層のうち第1の電極層に隣接する部分のバンドギャップが1.3 eV以上1.6 eV以下である。光吸収層では、窓層側の第1の領域と第1の電極層側の第2の領域とでバンドギャップの増加率が異なる。

【選択図】 図2

特願 2003-105752

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府門真市大字門真1006番地

氏名

松下電器産業株式会社